



Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cd^{2+} bằng nanocomposit hydroxyapatit/chitosan Research on adsorption of Cd^{2+} by hydroxyapatite/chitosan nanocomposite

Lê Thị Duyên^{1,2,*}, Võ Thị Hạnh¹, Công Tiến Dũng¹, Đinh Thị Mai Thanh^{3,4}

¹Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

²Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

³Trường Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

⁴Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: lethiduyen@humg.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 14/2/2021

Accepted: 30/6/2021

Keywords:

hydroxyapatite/chitosan
 nanocomposite, adsorption of Cd^{2+}

ABSTRACT

Hydroxyapatite/chitosan nanocomposite (n-HAp/ChS) was synthesized successfully from 0.5 M $Ca(NO_3)_2$ + 5 % chitosan/2 % acetic acid solution and 0.3 M $(NH_4)_2HPO_4$ solution at pH 10-11 using 28 % NH_3 solution by chemical precipitation method. n-HAp/ChS was used for the adsorption of Cd^{2+} from aqueous solution. The effect of factors on the Cd^{2+} adsorption efficiency and capacity was investigated. The adsorption efficiency and capacity obtained 97,75 % and 58,65 mg/g respectively at suitable condition: pH_0 5.9, n-HAp/ChS mass of 0.1 g, initial Cd^{2+} concentration of 60 mg/L, contact time 40 minutes at room temperature (30°C). The experimental data was described by Langmuir and Freundlich isotherm models.

Giới thiệu chung

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường nước gây ra bởi các kim loại nặng, mà chủ yếu là do các chất thải công nghiệp đang là một vấn đề thời sự. Đã có nhiều nghiên cứu đưa ra các phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước như: phương pháp kết tủa hóa học, phương pháp kết tủa điện hóa, phương pháp tách bằng màng, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học v.v.. [1]. Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ cho hiệu quả xử lý cao được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Trong những năm gần đây, nhiều vật liệu đã được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng trong nước. Tuy nhiên, việc tìm kiếm những vật liệu có khả

năng hấp phụ hiệu quả, hạn chế chi phí và sau khi xử lý không gây độc hại cho con người là rất cần thiết.

Cadimi là một trong những nguyên tố được phát hiện có mặt trong cơ thể người với lượng rất nhỏ (lượng vết). Tuy nhiên, khi quá giới hạn cho phép, cadimi có ảnh hưởng không tốt tới sức khỏe con người. Cadimi khi có mặt trong các dịch cơ thể sẽ chiếm chỗ các nguyên tố vi lượng là Zn và Mn trong một số enzym và tế bào, đặc biệt là tế bào não, do vậy sẽ làm giảm sự phát triển của trẻ em, giảm sức đề kháng của hệ miễn dịch, giảm sự phát triển trí thông minh của trẻ đang lớn. Với liều hơi cao sẽ gây bệnh thận và huyết áp. Nguy hiểm hơn nữa là Cd rất khó bị đào thải ra khỏi cơ thể.

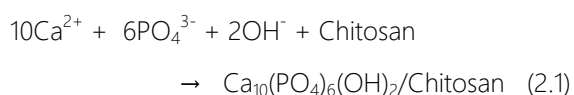
Để loại bỏ Cd^{2+} , có thể dùng các chất hấp phụ phổ biến như: cac bon hoạt tính, đất sét, zeolit, chitosan, apatit, các chất hấp phụ sinh học và các phế phẩm nông nghiệp [1,2] Trong số đó, hydroxyapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ viết tắt là HAp) là chất hấp phụ được ứng dụng rộng rãi và là vật liệu đa năng. HAp tổng hợp có cấu trúc và đặc tính sinh học tương tự như HAp tự nhiên (là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú) [3]. Vì vậy, HAp tổng hợp được định hướng ứng dụng trong lĩnh vực cấy ghép xương [4,5,6]. HAp là hợp chất không gây độc, không gây dị ứng cho cơ thể người và có tính sát khuẩn cao và khi pha tạp một số nguyên tố: Cu, Ag, Zn vào HAp sẽ làm tăng khả năng kháng khuẩn [3,7,8]. Ngoài ứng dụng trong sinh-y học, dược học, HAp được định hướng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường. HAp có thể loại bỏ một số chất và ion gây ô nhiễm trong môi trường nước như ion kim loại nặng: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ... [9-13] và một số chất độc hại khác: NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , phenol, nitrobenzen, công gô đỏ [14-18] với khả năng hấp phụ tương đương hoặc cao hơn so với một số vật liệu hấp phụ phổ biến như: than hoạt tính, oxit nhôm, silicagen, Tùy thuộc vào mục đích ứng dụng, HAp được tổng hợp ở các dạng khác nhau: dạng bột, màng, composit và dạng gốm bằng các phương pháp vật lý, hóa học và điện hóa. Khi đưa thêm chitosan vào HAp để tạo composit đã làm tăng khả năng hấp phụ. Trên thế giới đã có một số công trình công bố về chế tạo nanocomposit HAp/Chitosan và định hướng ứng dụng hấp phụ một số chất gây ô nhiễm trong môi trường nước [16, 19, 20]. Trong nước, chưa có công trình nào công bố về hấp phụ Cd^{2+} dùng nanocomposit HAp/Chitosan.

Nanocomposit HAp/Chitosan (n-HAp/ChS) đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học [19]. Trong bài báo này, chúng tôi công bố khả năng hấp phụ Cd^{2+} trong môi trường nước bằng nanocomposit HAp/ChS.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp n-HAp/ChS

Bột n-HAp/ChS được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, đi từ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ trong dung môi nước và chitosan trong axit axetic 2% theo sơ đồ phản ứng sau [21]:



Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,3M được bổ sung vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M và chitosan 5%/axit axetic 2% (khối lượng chitosan chiếm 50% khối lượng n-HAp/chitosan). Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định bằng dung dịch NH_3 đặc, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi thêm hết $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, tiếp tục khuấy trong 4h, lưu mẫu (già hóa) trong 18h, mẫu được rửa bằng li tâm với tốc độ 5000 vòng/phút cho đến khi pH trung tính. Sau đó, mẫu được sấy ở 80°C trong 24 giờ và nghiền trong cối mã não thu được bột n-HAp/ChS màu trắng.

Xác định pH_{PZC} của n-HAp/ChS

Giá trị pH tại đó bề mặt n-HAp/ChS trung hòa điện tích (pH_{PZC}) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này, 0,25 g n-HAp/ChS được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu (pH_0) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc KOH 0,01 M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ trong 30 phút ở tốc độ 800 vòng/phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_s) của nước lọc. Từ số liệu thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của $\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_s$ theo pH_0 .

Hấp phụ Cd^{2+}

Cho m gam n-HAp/ChS vào bình chứa 50 ml dung dịch Cd^{2+} và thay đổi một trong các yếu tố ảnh hưởng như: thời gian hấp phụ, pH của dung dịch, khối lượng n-HAp/ChS, nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu và khuấy dung dịch với tốc độ 800 vòng/phút. Sau đó, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Cd^{2+} còn lại bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2.2) và (2.3) [10].

$$Q = (C_0 - C).V/m \quad (2.2)$$

$$H = (C_0 - C).100/C_0 \quad (2.3)$$

Trong đó:

- + Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ.
- + C_0 (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu và còn lại sau hấp phụ.
- + V là thể tích dung dịch hấp phụ (L)
- + m là khối lượng n-HAp/ChS (g).

Khả năng hấp phụ Cd^{2+} của hạt HAp được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [10].

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (2.4)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.5)$$

với C_e (mg/L) là nồng độ ion Cd^{2+} ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L là hằng số Langmuir, K_F và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (2.6) và mô hình giả bậc 2 (2.7) [13].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2.6)$$

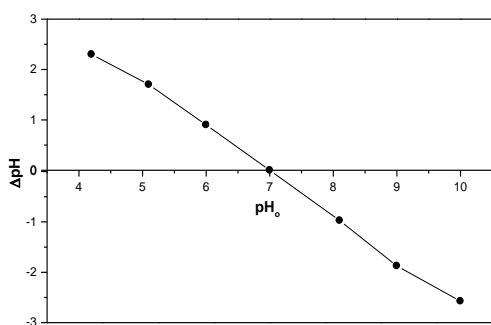
$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (2.7)$$

Trong đó Q_e là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), Q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), k_1 và k_2 lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (min^{-1}) và bậc 2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).

Kết quả và thảo luận

Xác định pH_{PZC} của $n\text{-HAp/ChS}$

Sự biến đổi của ΔpH theo pH_0 được giới thiệu trên hình 4. Từ đồ thị, xác định được $\Delta pH = 0$ tại giá trị pH_0 bằng 7. Điều này có nghĩa là pH_{PZC} của $n\text{-HAp/ChS}$ bằng 7.



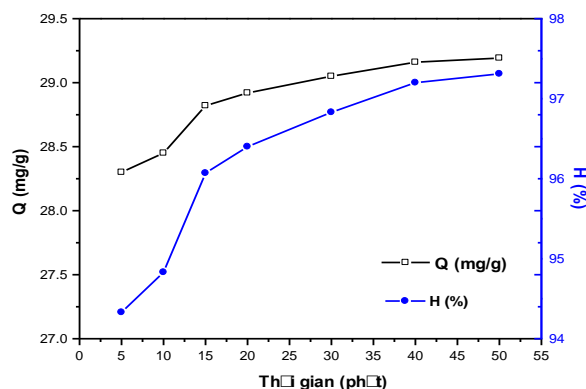
Hình 1: Sự biến đổi ΔpH theo pH_0

Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Cd^{2+} bằng vật liệu $n\text{-HAp/ChS}$

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của $n\text{-HAp/ChS}$ theo thời gian được giới thiệu trên hình 2: từ

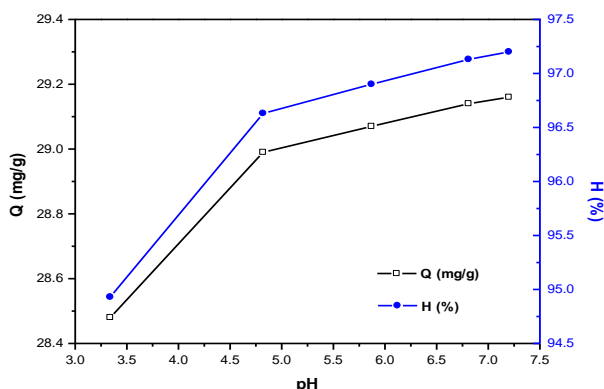
5 đến 20 phút thì hiệu suất tăng từ 94,3% đến 96,4% và dung lượng hấp phụ cũng tăng từ 28,3 đến 28,92 mg/g. Sau đó, từ 30 phút đến 50 phút thì hiệu suất tăng chậm từ 96,8% - 97,3% và dung lượng hấp phụ từ 29,05 lên 29,19 mg/g. Có thể thấy rằng, ở những thời gian ≥ 40 phút hiệu suất và dung lượng hấp phụ gần như không thay đổi. Do vậy, thời gian 40 phút được coi là thời điểm cân bằng hấp phụ và được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2: Sự biến đổi của hiệu suất và dung lượng hấp phụ theo thời gian hấp phụ, $m_{n\text{-HAp/ChS}} = 0,05$ g; $pH = 5,9$; $C_0 = 30$ mg/L; T phòng = $30^\circ C$

Ảnh hưởng của pH dung dịch

Việc loại bỏ ion Cd^{2+} phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Từ giá trị $pH_{PZC} = 7$, tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 7, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa $Cd(OH)_2$ trong môi trường môi trường kiềm ($pH > 7,5$), ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện $pH \leq 7,5$. Kết quả được thể hiện ở hình 3.

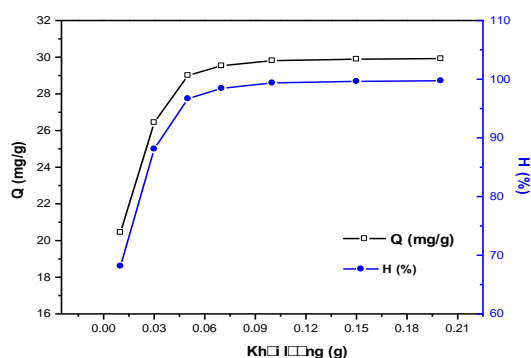


Hình 3: Sự biến đổi của hiệu suất, dung lượng hấp phụ theo pH, $m_{n\text{-HAp/ChS}} = 0,05$ g; $C_0 = 30$ mg/L; $t = 40$ phút, T phòng = $30^\circ C$

Từ kết quả thu được cho thấy, khi pH tăng từ 3,4 đến 5,9 hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng nhanh 94,93

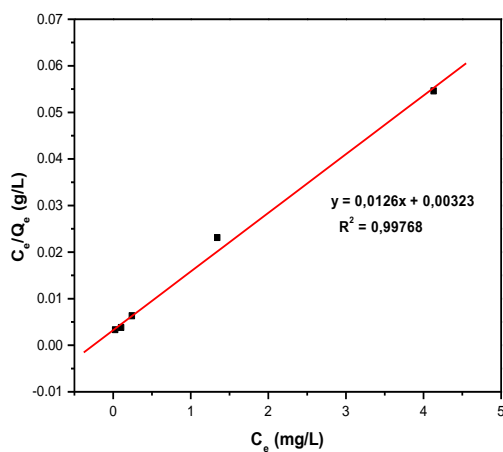
– 96,9%, sau đó hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng chậm lại trong khoảng tăng pH từ 5,9 đến 7,2 do sự hấp phụ tiến tới cân bằng. Điều này được giải thích là do trong môi trường pH thấp các proton làm giảm số lượng tâm hấp phụ của chất hấp phụ, vì vậy việc loại bỏ ion Cd^{2+} diễn ra theo phương thức trao đổi ion, tuy nhiên sự có mặt của ion H^+ trong dung dịch làm cho quá trình trao đổi xảy ra chậm lại dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm [20]. Vì vậy, để đạt được hiệu suất và dung lượng hấp phụ tương đối cao (tương ứng $H = 96,90\%$, $Q = 29,07 \text{ mg/g}$), đồng thời thuận tiện cho quá trình thực nghiệm nên pH 5,9 (tức pH ban đầu) là điều kiện thích hợp để hấp phụ Cd^{2+} và được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ



Hình 4: Sự biến đổi của hiệu suất, dung lượng hấp phụ theo khối lượng vật liệu, $C_o = 30 \text{ mg/l}$; pH = 5,9; $t = 40$ phút, T phòng = 30°C

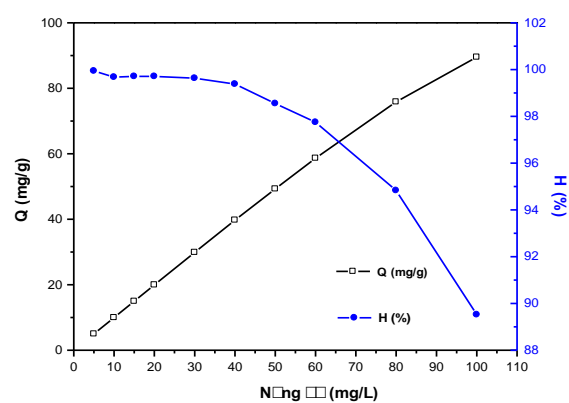
Kết quả hình 4 cho thấy khối lượng bột n-HAp/ChS tăng thì hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ tăng dần. Hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 68,15% đến 96,68% khi khối lượng n-HAp/ChS tăng từ 0,01 đến 0,07 g. Sau đó hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng chậm lại trong khoảng biến đổi khối lượng hấp phụ từ



0,1 đến 0,2 g do sự hấp phụ đạt tới cân bằng. Vì vậy, để đạt được hiệu suất và dung lượng hấp phụ tương đối cao, khối lượng 0,1 g n-HAp/ChS được lựa chọn để hấp phụ Cd^{2+} .

Ảnh hưởng của nồng độ Cd^{2+} ban đầu

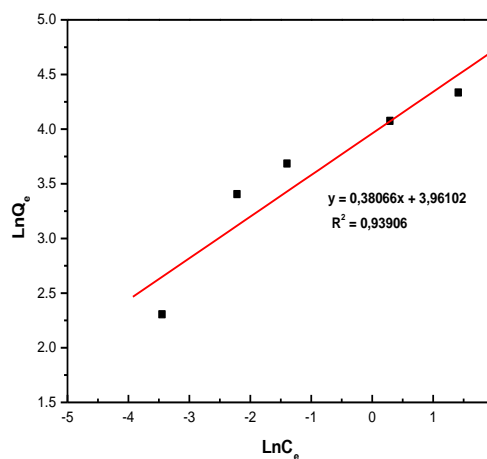
Nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd^{2+} của n-HAp/ChS. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ Cd^{2+} tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (Hình 5). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao (58,652 mg/g và 97,75 %), nồng độ Cd^{2+} được lựa chọn là 60 mg/L.



Hình 5: Sự biến đổi của hiệu suất và dung lượng hấp phụ theo nồng độ Cd^{2+} ban đầu, $m_{n-HAp/ChS} = 0,05 \text{ g}$; $C_o = 30 \text{ mg/L}$; pH = 5,9; $t = 40$ phút, T phòng = 30°C .

Như vậy, dung lượng hấp phụ Cd^{2+} của n-HAp/ChS thu được 58,65 mg/g, hiệu suất hấp phụ đạt 97,75 % tại điều kiện thích hợp và cao hơn so với tác giả Taher A. Salaheldin và các cộng sự đã làm [19].

Đường đẳng nhiệt hấp phụ



Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Tiến hành hấp phụ Cd^{2+} ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 0,1 g n-HAp/ChS với thời gian hấp phụ 40 phút ở pH tự nhiên (5,9), nhiệt độ phòng (30 °C) và nồng độ Cd^{2+} ban đầu thay đổi. Sau đó, xác định nồng độ Cd^{2+} còn lại ở trạng thái cân bằng (C_e), từ đó có thể tính được các giá trị $\ln C_e$, $\ln Q$, tỉ số C_e/Q và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (Hình 6a) và Freundlich (Hình 6b).

Trên cơ sở các đường đẳng nhiệt hấp phụ này có thể tính được các hằng số thực nghiệm Langmuir và Freundlich tương ứng. Kết quả tính toán được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Các hằng số thực nghiệm Q_m , K_L , K_F , n trong phương trình Langmuir và Freundlich

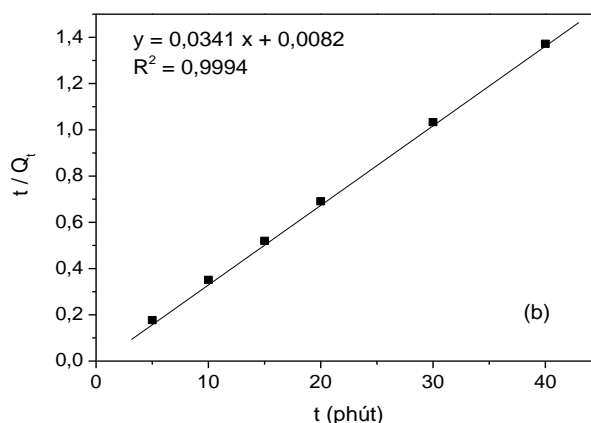
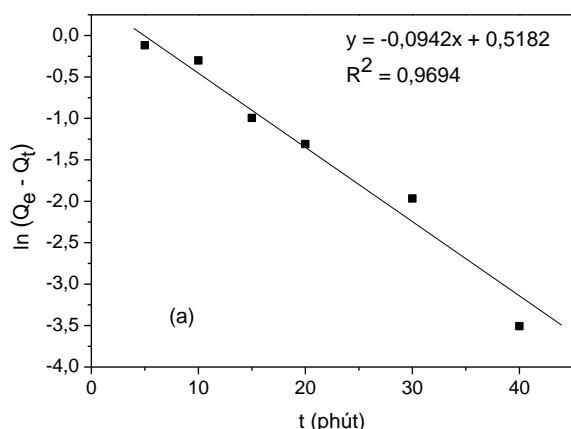
Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
79,37	3,9	0,99768	2,63	52,51	0,93906

Từ kết quả thu được cho thấy, cả hai mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ sử dụng đều có thể mô tả được số liệu thực nghiệm hấp phụ Cd^{2+} bằng n-HAp/ChS trong điều kiện nghiên cứu. Tuy nhiên, mô hình Langmuir mô tả tốt hơn ($R^2 = 0,99768$) mô hình Freundlich ($R^2 = 0,93906$). Giá trị Q_m bằng 79,37 mg/g cho thấy vật liệu n-HAp/ChS có khả năng hấp phụ tốt ion Cd^{2+} trong nước.

Động học của quá trình hấp phụ Cd^{2+}

Nghiên cứu sự hấp phụ Cd^{2+} trong điều kiện: 50 mL dung dịch Cd^{2+} 60 mg/L, khối lượng n-HAp/ChS 0,1 g, $pH_0 = 5,9$ biến đổi theo thời gian ở 30 °C. Từ đây đã xây dựng được đồ thị của phương trình động học giả bậc 1 (Hình 7a) và giả bậc 2 (Hình 7b).

Từ các đồ thị trên hình 7, có thể tính được các hằng số tốc độ hấp phụ (k) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (Q_e). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 2.



Hình 7: Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 2: Các giá trị k và Q_e tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Phương trình động học giả bậc 1			Phương trình động học giả bậc 2			Q_e thực nghiệm (mg/g)
Q_e (mg/g)	k_1 (phút ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/phút)	R^2	
1,68	0,0942	0,9694	29,33	0,1418	0,9994	29,19

Từ bảng 2 cho thấy, giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (1,68 mg/g) khác xa giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (29,19 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy $R^2 = 0,9694$, khác 1. Trong khi đó Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (29,33 mg/g) không khác nhiều so với Q_e từ thực nghiệm

(29,19 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy $R^2 = 0,9994$ trong trường hợp này rất gần 1. Kết quả này chứng tỏ trong điều kiện nghiên cứu, quá trình hấp phụ Cd^{2+} bằng n-HAp/ChS không tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 mà tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được bằng 0,1418 g/mg/phút.

Kết luận

Bột n-HAp/ChS đã được chế tạo bằng phương pháp kết tủa hóa học được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ Cd^{2+} trong dung dịch nước. Kết quả thu được cho thấy, trong điều kiện nghiên cứu, sự hấp phụ Cd^{2+} xảy ra nhanh và đạt tới cân bằng chỉ sau 40 phút. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại: 79,37 mg/g. Ở điều kiện thích hợp, hiệu suất hấp phụ Cd^{2+} cao, đạt tới 97,75 % và dung lượng hấp phụ đạt 58,65 mg/g. Kết quả thu được đã mở ra hướng ứng dụng sử dụng vật liệu hấp phụ là bột nano composit n-HAp/ChS để xử lý nước ô nhiễm Cd^{2+} .

Tài liệu tham khảo

1. Fu F., Wang Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.* 92 (3), p. 407–418.
2. Ziagova M., Dimitriadis G., Aslanidou D., Papaioannou X., Litopoulou Tzannetaki E., Liakopoulou-Kyriakides M., 2007. Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures, *Bioresour. Technol.* 98(15), p. 2859–2865.
3. Sumathi Shanmugam Buvaneswari Gopal, 2014. Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. *Ceramics International* 40(10, Part A), p. 15655-15662.
4. Kasiotas Argyrios P.C., V. Putnis Christine, Putnis Andrew, 2008. Pseudomorphic replacement of single calcium carbonate crystals by polycrystalline apatite, *Mineralogical Magazine* 72(1), p. 77-80.
5. Krylova E.A., Krylov A.A.I. S.E., Plashchina I.G., Nefedov P.V., 2004. Hydroxyapatite-Alginate Structure as Living Cells Supporting System, N.N. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia.
6. Tim V.C., 2005. Porous Scaffolds for the Replacement of Large Bone Defects: a Biomechanical Design Study.
7. Flávio Augusto Cavadas Andrade, Luci Cristina de Oliveira Vercik, Fernando Jorge Monteiro, Eliana Cristina da Silva Rigo, 2016. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method, *Ceramics International* 42, p. 2271–2280.
8. Guangfei Sun, Jun Ma, Shengmin Zhang, 2014. Electrophoretic deposition of zinc-substituted hydroxyapatite coatings, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 39, p. 67-72.
9. Duyen Thi Le, Thao Phuong Thi Le, Hai Thi Do, Hanh Thi Vo, Nam Thi Pham, Thom Thi Nguyen, Hong Thi Cao, Phuong Thu Nguyen, Thanh Mai Thi Dinh, Hai Viet Le, and Dai Lam Tran, 2019. Fabrication of Porous Hydroxyapatite Granules as an Effective Adsorbent for the Removal of Aqueous Pb(II) Ions, *Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1155/2019/8620181>, 10 pages.
10. Neha G., Atul K., Chattopadhyaya M.C., 2012. Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1), p. 125-131.
11. Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Cao Thuy Linh, Dinh Thi Mai Thanh, 2018. Removal of Cd^{2+} by hydroxyapatite adsorption granule from aqueous solution, *Vietnam J. Chem.*, 56(5), p. 542-547. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800044>.
12. Shanika Fernando M., Rohini M. de Silva, Nalin de Silva K.M., 2015. Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of Pb^{2+} from aqueous solutions, *Applied Surface Science* 351, p. 95-103.
13. Sheha R.R., 2007. Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310(1), p. 18-26.
14. Bahdod A., El Asri S., Saoiabi A., Coradin T., Laghzizil A., 2009. Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties, *Water research* 43, p. 313-318.
15. Deyi Zhang, Heming Luo, Liwen Zheng, Kunjie Wang, Hongxia Li, Yi Wang, Huixia Feng, 2012. Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 241-242, p. 418-426.
16. Huijuan Hou, Ronghui Zhou, Peng Wu, Lan Wu, 2012. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chemical Engineering Journal* 211-212, p. 336-342.
17. Sanna Hokkanen, Eveliina Repo, Lena Johansson Westholm, Song Lou, Tuomo Sainio, Mika Sillanpää, 2014. Adsorption of Ni^{2+} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} and NO_3^- from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated

- hydroxyapatite, Chemical Engineering Journal 252, p. 64-74.
18. Wei Wei, Rong Sun, Jing Cui, Zhenggui Wei, 2010. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite, Desalination, Vol. 263(1-3), p. 89-96.
 19. Taher A. Salaheldin, Ahmad Mohammad, Mohamed A. Hassan, Bahgat Ezzat El Anadouli, 2012. Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(4), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.10.008>.
 20. Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya (2012), "Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 43, Issue 1, p. 125-131.
 21. Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Phạm Tiến Dũng, Cao Thị Hồng, Nguyễn Thu Phương và Đinh Thị Mai Thanh, 2016, Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lý của bột nanocomposit hydroxyapatit/chitosan, Tạp chí khoa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Tập 61(Số 4), p. 66-72.